



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 245 588**

⑫ Número de solicitud: 200400662

⑬ Int. Cl.:

C01B 39/04 (2006.01)

C01B 39/14 (2006.01)

C01B 37/02 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

B01J 29/035 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **11.03.2004**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2006**

Fecha de la concesión: **21.06.2007**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.2007**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

⑲ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia**
CTT-Edificio I1 y I2
Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC)

⑳ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;**
Sabater Picot, María José;
Rey García, Fernando y
Valencia Valencia, Susana

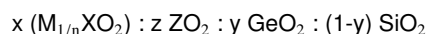
㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con estructura LTA (ITQ-29), su procedimiento de preparación y usos del mismo en procesos de transformación y separación de compuestos orgánicos.**

㉓ Resumen:

Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con estructura LTA (ITQ-29), su procedimiento de preparación y usos del mismo en procesos de transformación y separación de compuestos orgánicos.

Se describe un material que una vez calcinado y en estado anhidro responde, a la fórmula general



donde x posee un valor inferior a 0,2, preferentemente inferior a 0,15 y puede tomar el valor cero; z tiene un valor comprendido entre 0 y 0,1, preferentemente entre 0 y 0,05; y tiene un valor comprendido entre 0 y 1, preferentemente entre 0 y 0,75; M es uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3 (Al, B, Ga, Fe) y Z es uno o varios cationes en estado de oxidación +4 distintos de Silicio y Germanio, preferentemente, Ti o Sn. Este material es útil como componente de catalizadores en procesos de catálisis ácida, o como soporte de metales u óxidos, en procesos de separación y absorción /adsorción.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con estructura LTA (ITQ-29), su procedimiento de preparación y usos del mismo en procesos de transformación y separación de compuestos orgánicos.

Campo técnico de la invención

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales cristalinos microporosos de naturaleza zeolítica, útiles como adsorbentes, catalizadores o componentes de catalizadores para procesos de transformación y separación de compuestos orgánicos.

Estado de la técnica anterior a la invención

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos formados por una red de tetraedros TO_4 que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Son de composición variable, y T representa generalmente átomos con estado de oxidación formal +3 (T^{III}) ó +4 (T^{IV}), como por ejemplo Si, Ge, Ti, Al, B, Ga,... Cuando alguno de los átomos T tiene un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas y H_2O , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si; y R es una o varias sustancias orgánicas.

Aunque mediante tratamientos postsíntesis se puede variar la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de su método de obtención.

La estructura cristalina de cada zeolita, con unas posiciones cristalográficas de los átomos T determinadas que definen un sistema de canales y cavidades específico, da lugar a un patrón de difracción de rayos X característico, lo que permite diferenciarlas entre sí.

Las zeolitas de baja relación Si/Al se obtienen generalmente en presencia de cationes inorgánicos, tales como Na^+ o K^+ que compensan la carga negativa introducida por el Al en la red. El empleo de moléculas orgánicas en la síntesis de zeolitas permite obtener materiales de mayor relación Si/Al debido a que por su mayor tamaño el número de cationes que se pueden alojar en el interior de las zeolitas es menor y, por tanto, la cantidad de Al que se incorpora es menor. Las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADE) contienen generalmente nitrógeno en su composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

La movilización de las especies precursoras durante la síntesis de zeolitas se puede llevar a cabo en presencia de aniones hidróxido y medio básico, que puede introducirse como hidróxido del catión orgánico o inorgánico, como por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de tetrapropilamonio. También los iones fluoruro pueden actuar como agentes movilizantes en síntesis de zeolitas, por ejemplo en la solicitud de patente EP-A-0337479 se describe el uso de HF en H_2O a bajo pH como agente movilizante de la sílice para la síntesis de zeolita ZSM-5.

De las zeolitas de baja relación Si/Al conocidas, la zeolita A presenta canales de tamaño de poro pequeño delimitados por anillos de 8 tetraedros en las tres direcciones del espacio que generan supercavidades de mayor tamaño, lo cual corresponde a una estructura que posee el código LTA ("Linde Type A", según el *Atlas of Zeolite Framework Types* (2001) publicado por la *International Zeolite Association*.

Este material se describe en la patente US-2882243 y se obtiene en su forma sódica con relación Si/Al=1. Mediante el empleo del catión orgánico tetrametilamonio se ha obtenido la zeolita ZK-4 de relación Si/Al hasta 2 que se describe en la patente US-3314752 y posteriormente la zeolita alfa de relación Si/Al hasta 3,5 que se describe en la patente US-3375205.

La difracción de rayos X es la técnica generalmente empleada para la identificación de las distintas zeolitas. En concreto, la zeolita LTA con una relación Si/Al = 1 en su forma sódica, según se describe en US 2882243, presenta como picos de difracción más característicos los que se muestran en la Tabla 1. Estos picos de difracción son consistentes con una celda unidad de simetría cúbica de parámetro de red $a = 12.32 \text{ \AA}$. En la Tabla A se muestran la suma de los cuadrados de los índices de Miller observados de las reflexiones más características del patrón de difracción para una celda unidad como la descrita.

ES 2 245 588 B1

TABLA A

$(h^2 + k^2 + l^2)$	$d \text{ (Å)}$	$I \text{ (I/I}_0)$
1	12.29	100
2	8.71	69
3	7.11	35
5	5.51	25
9	4.107	36
11	3.714	53
13	3.417	16
14	3.293	47
17	2.987	43
22	2.626	22

La intensidad o posición de estos picos de difracción puede variar dependiendo de las condiciones de medida, grado de hidratación de la muestra, composición química del material y del tamaño y de la forma de los cristales de la zeolita que componen la muestra.

Una zeolita comercial Na-A (Molecular Sieves 4A suministrada por Aldrich) con composición química nominal: $1 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.0 \pm 0.1 \text{ SiO}_2 : x \text{ H}_2\text{O}$ presenta un difractograma de rayos X medido en las mismas condiciones que las empleadas en la presente invención que contiene los picos de difracción que se muestran en la Tabla B:

TABLA B

$(h^2 + k^2 + l^2)$	$d \text{ (Å)}$	$I \text{ (I/I}_0)$
1	12.273	80
2	8.684	100
3	7.092	36
5	5.493	23
9	4.097	27
11	3.707	41
13	3.410	10
14	3.287	36
17	2.983	38
22	2.623	25

Una zeolita comercial CaNa-A (Molecular Sieves 5A suministrada por Aldrich) con composición química nominal: $0.80 \text{ CaO} : 0.20 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.0 \pm 0.1 \text{ SiO}_2 : x \text{ H}_2\text{O}$, que se prepara mediante métodos de intercambio iónico de Ca por Na en la zeolita Na-A bien descritos en la literatura y que no afectan a la topología de la zeolita, presenta un difractograma de rayos X medido en las mismas condiciones que las empleadas en la presente invención que contiene los picos de difracción que se muestran en la Tabla C:

ES 2 245 588 B1

TABLA C

$(h^2 + k^2 + l^2)$	d (Å)	I (I/I ₀)
1	12,285	100
2	8,694	19
3	7,100	12
5	5,502	7
9	4,104	18
11	3,713	15
13	3,416	3
14	3,292	20
17	2,988	12
22	2,627	10

Una zeolita comercial KNa-A (Molecular Sieves 3A suministrada por Aldrich) con composición química nominal: 0.6 K₂O: 0.40 Na₂O: 1 Al₂O₃: 2.0 ± 0.1 SiO₂: x H₂O, que se prepara mediante métodos de intercambio iónico de K por Na en la zeolita Na-A bien descritos en la literatura y que no afectan a la topología de la zeolita, presenta un difractograma de rayos X medido en las mismas condiciones que las empleadas en la presente invención que contiene los picos de difracción que se muestran en la Tabla D:

TABLA D

$(h^2 + k^2 + l^2)$	d (Å)	I (I/I ₀)
1	12,268	100
2	8,682	60
3	7,092	17
5	5,498	10
9	4,100	16
11	3,711	26
13	3,414	10
14	3,291	20
17	2,987	25
22	2,626	13

De estas tablas se deduce que las intensidades relativas de los picos de difracción y el valor de los espaciados interplanares dependen de las condiciones de medida empleadas, así como de otros factores tales como composición química, cationes de intercambio, grado de hidratación de la muestra, tamaño de cristal, orientación preferente, etc.

Sin embargo, la topología de una red zeolítica es independiente de la composición química, pero el grupo espacial, las dimensiones de la celda unidad y las coordenadas atómicas de un material real pueden depender de su composición química, aunque mantienen la topología de la red. Por ello, la *International Zeolite Association* (que ha sido autorizada por la IUPAC para describir las topologías de las distintas zeolitas descritas hasta el momento, según se indica en su pagina Web en <http://www.iza-structure.org/>) describe las estructuras zeolíticas dando sus coordenadas optimizadas que han sido generadas en el grupo espacial topológico asumiendo redes puramente silíceas. Además, se introducen

dos conceptos que de forma conjunta describen inequívocamente una topología zeolítica. Estos conceptos son la Secuencia de Coordinación, que fue descrita por Brunner y Laves (Wiss. Z. Tech. Univers. Dresden 20, 387 (1971) H.2.) y empleado para la descripción de topologías de materiales zeolíticos por Meier y Moeck, J. Solid. State Chem. 27, 349, (1979), y los Símbolos de Vertex, descritos por O'Keefe y Hyde, Zeolites 19, 370, (1997).

Para el caso de la Zeolita A con código LTA, los parámetros de red, grupo espacial y coordenadas atómicas optimizadas para una composición hipotética SiO_2 son los siguientes:

Parámetros de red: $a = b = c = 11.919 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Grupo espacial: $Pm-3m$

Coordenadas atómicas en el grupo espacial $Pm-3m$:

Nombre	Multiplicidad	x	y	z	Restricciones por simetría	Simetría del sitio
T_1	24	0	0.1823	0.3684	0, Y, Z	m

donde T_1 se refiere a las coordenadas atómicas de los átomos tetravalentes.

A esta topología de red, le corresponden la secuencia de Coordinación (desde la primera a la décima esfera de coordinación) y los símbolos de Vertex que se muestran a continuación:

Secuencia de Coordinación:

T_1 4 9 17 28 42 60 81 105 132 162

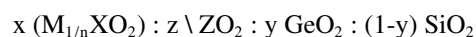
Símbolos de Vertex: 4 6 4 6 4 8

La bibliografía abierta y de patentes, demuestra el esfuerzo realizado por muchos investigadores para lograr sintetizar una zeolita con la estructura LTA pero con una relación T^{IV}/T^{III} elevada para obtener un material de propiedades de adsorción y separación muy diferentes a las de los materiales zeolíticos conocidos, sobre todo cuando se tiene en cuenta que se considera que una zeolita con estructura LTA y alta relación T^{IV}/T^{III} daría lugar a catalizadores sólidos ácidos y redox con propiedades de selectividad de forma. Resulta pues evidente, que sintetizar zeolitas con estructura LTA y con una relación T^{IV}/T^{III} mayor de la lograda hasta el momento de 3.5 representaba, no solamente un desafío científico-técnico sino la posibilidad de conseguir nuevos materiales con propiedades y usos de interés industrial.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, con estructura LTA, de bajo contenido en Al, incluso en ausencia de éste, su procedimiento de preparación y a sus usos en procesos de transformación y separación de compuestos orgánicos. Este material, tanto en su forma calcinada como sintetizada (sin calcinar) tiene un patrón de difracción de rayos X que corresponde al que es característico de la estructura LTA.

El material objeto de la presente invención es un material cristalino con estructura LTA, de naturaleza zeolítica que tiene, en estado calcinado, anhidro y en ausencia de defectos en su red cristalina, la fórmula empírica



en la que: M es H^+ o al menos un catión inorgánico de carga +n; X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, preferentemente seleccionado entre el grupo consistente de Al, Ga, B y Fe; Z es al menos un catión en estado de oxidación +4 distinto de Si y Ge; preferentemente, Ti o Sn,

caracterizado porque x tiene un valor entre 0 y 0,2, preferentemente inferior a 0,15, y tiene un valor entre 0 y 1, preferentemente inferior a 0,75, y z tiene un valor entre 0 y 0,1, preferentemente inferior a 0,05.

Preferentemente, el material de la presente invención ha sido preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende al menos catión 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio como fuente de compuesto orgánico.

ES 2 245 588 B1

Es posible, en función del método de síntesis y de su calcinación o tratamientos posteriores, la existencia de defectos en la red cristalina, que se manifiestan por la presencia de grupos T^{IV} -OH. Estos defectos no han sido incluidos en la fórmula empírica anterior.

- 5 En su estado tal como se sintetiza, el patrón de difracción de rayos X, medido utilizando una rendija de divergencia fija y empleando la radiación $K\alpha$ de Cu de los materiales de la presente invención, preferentemente presenta los siguientes picos de difracción más característicos a valores de espaciados (Å) e intensidades relativas:

TABLA E

$(h^2 + k^2 + l^2)$	d (Å) $\approx 0,4$	I ($I \cdot 100/I_0$)
1	12,00	mf
2	8,48	m
3	6,92	100
5	5,99	md
9	3,99	f
11	3,61	d
13	3,32	md
14	3,20	md
17	2,90	md
22	2,55	md

Por otra parte, en su estado calcinado, su patrón de difracción de rayos X preferentemente presenta los siguientes valores de espaciados (Å) e intensidades relativas:

TABLA F

$(h^2 + k^2 + l^2)$	d (Å) $\approx 0,4$	I ($I \cdot 100/I_0$)
1	12,00	100
2	8,47	f
3	6,91	d
5	5,35	md
9	3,98	md
11	3,60	md
13	3,31	md
14	3,19	md
17	2,90	md
22	2,54	md

ES 2 245 588 B1

Puede observarse que estas características cristalinas claramente coinciden con las que caracterizan las zeolitas LTA.

En estas tablas,

mf es una intensidad relativa muy fuerte, correspondiente a un porcentaje del 99 - 80 respecto del pico de mayor intensidad,

f es una intensidad relativa fuerte, correspondiente a un porcentaje del 60 - 80 respecto del pico de mayor intensidad,

m es una intensidad relativa media, correspondiente a un porcentaje del 40-60 respecto del pico de mayor intensidad,

d es una intensidad relativa débil, correspondiente a un porcentaje del 20-40 respecto del pico de mayor intensidad, y

md es una intensidad relativa muy débil, correspondiente a un porcentaje inferior al 20 respecto del pico de mayor intensidad.

Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, sin que afecte a la conectividad de los átomos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Además, las posiciones, anchuras e intensidades relativas de los picos dependen de la composición química del material, así como del grado de hidratación y del tamaño de cristal y de las condiciones de medida.

En particular, cuando la red está compuesta exclusivamente por óxidos de silicio y de germanio, en ausencia de Al, con una relación Si/Ge = 2 y se ha sintetizado en presencia de aniones fluoruro usando el catión amonio cuaternario 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio como agente director de estructura, la zeolita con estructura LTA, *tal como se sintetiza*, presenta un patrón de difracción de rayos X, medido utilizando una rendija de divergencia fija y empleando la radiación $K\alpha$ del Cu, correspondientes a los valores de espaciados (\AA) e intensidades relativas (I/I_0) que se presentan en la Tabla I.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 245 588 B1

TABLA I

	$d \text{ (Å)} + 0,4$	$I \text{ (I*100/I}_0\text{)}$
5	11,98281	64,51
	8,48639	43,77
10	6,93364	100,00
	6,00729	9,93
	5,37471	10,70
15	4,90932	1,78
	4,25241	25,62
	4,01009	55,68
20	3,80432	2,04
	3,62785	36,08
25	3,33792	11,79
	3,21671	14,86
	2,91690	18,65
30	2,83469	11,47
	2,68905	0,80
	2,62482	5,22
35	2,56477	11,65
	2,45548	3,45
40	2,40561	3,49
	2,35907	0,99
	2,31516	5,37
45	2,23402	0,71
	2,19577	0,93
	2,12495	0,41
50	2,09314	0,32
	2,06338	0,83
	2,02767	0,59
55	2,00499	7,48
	1,95178	1,93
60	1,87895	3,00
	1,85648	3,31
	1,83466	0,84
65	1,79343	0,82

ES 2 245 588 B1

que es característico de la estructura LTA con unos parámetros de red $a=b=c=11.983 \text{ \AA}$.

El patrón de difracción de rayos X de la zeolita con estructura LTA tras ser calcinada a 700°C se caracteriza por los valores de espaciados (\AA) e intensidades relativas (I/I_0) que se muestran en la Tabla II.

TABLA II

	$d \text{ (\AA)} + 0,4$	$I \text{ (I*100/I}_0\text{)}$
10	12,07382	100,00
	8,52268	57,45
15	6,95346	40,45
	6,02103	1,04
	5,38312	9,13
20	4,91403	1,84
	4,25520	9,60
	4,01158	8,97
25	3,80568	1,20
	3,62855	7,23
	3,33738	3,38
30	3,21600	3,68
	2,91818	3,71
	2,83603	1,87
35	2,69020	0,49
	2,62544	0,85
40	2,56298	2,39
	2,49436	0,08
	2,45390	0,41
45	2,40395	0,53
	2,35935	0,42
	2,31317	0,80
50	2,23183	0,08
	2,19392	0,12
	2,12214	0,03
55	2,09226	0,05
	2,06157	0,15
60	2,00302	0,84
	1,87707	0,39
	1,85442	0,46
65	1,83318	0,07

ES 2 245 588 B1

Este difractograma puede ser indexado de acuerdo con una celda unidad cúbica con un parámetro de red 12.015 Å. Los resultados del refinamiento de Rietveld empleando la estructura de la zeolita LTA en un grupo de simetría $Pm-3m$ se muestran en la tabla

Coordenadas atómicas ^[a, b] para ITQ-29 (Si:Ge=2.2)					
Átomo	x	y	z	No. de posiciones	notación Wyckoff
T ^[c]	0.3700(1)	0.1840(1)	0	24	k
O1	1/2	0.2118(5)	0	12	h
O2	0.2946(5)	x	0	12	i
O3	0.3370(3)	0.1095(4)	y	24	m
[a] Obtenido del refinamiento Rietveld (grupo espacial $Pm-3m$; $a=12.0157(4)$ Å).					
[b] Desviaciones estándar estimadas entre paréntesis.					
[c] Ocupaciones atómicas refinadas para la posición T: 0.69(2)Si+0.31(2)Ge					

Estos resultados indican sin ninguna ambigüedad que se ha obtenido un material isoestructural a la zeolita LTA y que por tanto presenta idéntica secuencia de coordinación y símbolos de Vertex que la zeolita LTA descrita anteriormente. Este nuevo material ha sido obtenido en ausencia de cationes trivalentes incorporados a la red zeolítica. En otras realizaciones se han obtenido zeolitas LTA conteniendo Aluminio en la red con relaciones T(IV)/Al superiores a 5.

En otra realización particular de la presente invención, cuando la red está compuesta por óxidos de silicio, de germanio y de Al, con una relación Si/Ge = 2 y (Si+Ge)/Al=7 y se ha sintetizado en presencia de aniones fluoruro usando los cationes amonio cuaternario 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio y tetrametilamonio como agentes directores de estructura, la zeolita con estructura LTA *tal y como se sintetiza* presenta un patrón de difracción de rayos X, medido utilizando una rendija de divergencia fija y empleando la radiación $K\alpha$ del Cu, como el que se muestra en la Tabla III.

ES 2 245 588 B1

TABLA III

	$d \text{ (Å)} + 0,4$	$I \text{ (I*100/I}_0\text{)}$
5	11,99618	100,00
	8,50668	37,84
10	6,94605	87,43
	6,02033	9,80
	5,38309	6,61
15	4,91099	3,46
	4,25881	21,15
	4,01616	47,98
20	3,81253	2,82
	3,63317	32,54
	3,34614	9,68
25	3,22177	13,04
	2,92651	14,74
30	2,84092	7,75
	2,70116	0,71
	2,63670	3,94
35	2,58932	6,15
	2,57310	8,68
	2,46778	2,38
40	2,41857	2,70
	2,32534	3,55
45	2,20352	0,62
	2,07299	0,71
	2,01237	4,82
50	1,96058	1,17
	1,88951	1,97
55	1,86155	2,08

que es característico de la estructura LTA con unos parámetros de red $a=b=c=11.996 \text{ Å}$.

60 Asimismo, esta invención se refiere a un material zeolítico con estructura LTA que se prepara en ausencia de cationes trivalentes incorporados a la red y que contiene otros heteroátomos distintos de Si o Ge en posiciones reticulares, tales como Ti o Sn. La incorporación de Ti o Sn en la red de la zeolita LTA podría realizarse en ausencia de Ge, pero preferentemente la incorporación de Ti o Sn tiene lugar en muestras de estructura LTA que presentan relaciones Si/Ge inferiores a 50 y más preferentemente inferiores a 25.

65 En otra realización particular de la presente invención, cuando la red está compuesta por óxidos de silicio, de germanio y de Ti, con una relación Si/Ge = 2 y (Si+Ge)/Ti=100 y se ha sintetizado en presencia de aniones fluoruro usando los cationes amonio cuaternario 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio y tetrametilamo-

ES 2 245 588 B1

nio como agentes directores de estructura, la zeolita con estructura LTA tal y como se sintetiza presenta un patrón de difracción de rayos X, medido utilizando una rendija de divergencia fija y empleando la radiación $K\alpha$ del Cu, como el que se muestra en la Tabla IV.

TABLA IV

5

	$d \text{ (Å)} + 0,4$	$I \text{ (I*100/I}_0\text{)}$
10	12,05002	100,00
	8,53320	33,92
	6,97033	90,77
15	6,03921	11,01
	5,39747	4,65
20	4,92855	2,13
	4,27257	15,19
	4,03159	36,34
25	3,82064	1,85
	3,64670	21,51
	3,35595	6,52
30	3,23268	10,07
	2,93276	11,47
	2,84608	7,29
35	2,63919	3,74
	2,57898	7,50
40	2,46932	2,08
	2,41959	2,36
	2,32821	3,77
45	2,19709	0,50
	2,01508	4,28
	1,96107	1,22
50	1,88902	1,88
	1,86570	2,45

55

que es característico de la estructura LTA con unos parámetros de red $a=b=c=12.050 \text{ Å}$.

60

En otra realización particular de la presente invención, cuando la red está exclusivamente compuesta por óxido de silicio y se ha sintetizado en presencia de aniones fluoruro usando los cationes amonio cuaternario 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio y tetrametilamonio como agentes directores de estructura, la zeolita con estructura LTA tal y como se sintetiza presenta un patrón de difracción de rayos X, medido utilizando una rendija de divergencia fija y empleando la radiación $K\alpha$ del Cu, como el que se muestra en la Tabla V.

65

ES 2 245 588 B1

TABLA V

	d (Å) + 0,4	I (I*100/I ₀)
5	11,84737	77,53
	8,37763	19,92
10	6,83812	100,00
	5,92222	14,69
	5,29866	3,83
15	4,83499	2,54
	4,18847	22,75
	3,94910	63,12
20	3,74528	1,77
	3,57231	30,92
25	3,28610	7,39
	3,16584	14,23
	2,87329	14,64
30	2,79204	9,20
	2,71774	1,22
	2,58472	5,36
35	2,52547	8,87
	2,41798	2,26
40	2,36883	1,10
	2,32247	1,41
	2,27956	3,11
45	2,16214	2,32
	2,09176	3,86
	2,06147	1,09
50	2,03104	1,30
	2,00218	1,81
	1,97203	7,27
55	1,94482	0,38
	1,91940	1,37
60	1,84798	3,87
	1,82566	3,25

65

que es característico de la estructura LTA con unos parámetros de red a=b=c=11.847 Å.

ES 2 245 588 B1

El patrón de difracción de Rayos X de la zeolita LTA puramente silicea tras ser calcinada a 700°C en aire se caracteriza por los valores de espaciados e intensidades relativas que se muestra en la tabla VI.

TABLA VI

	$d \text{ (Å)} + 0,4$	$I \text{ (I*100/I}_0\text{)}$
5	11,88558	100,00
10	8,39942	54,54
	6,85889	37,35
15	5,93918	1,24
	5,31236	12,25
	4,84978	2,82
20	4,19967	11,74
	3,95902	14,05
	3,75674	1,79
25	3,58177	13,14
	3,29415	4,91
30	3,17483	6,02
	2,87972	6,99
	2,79931	2,80
35	2,65484	0,91
	2,59110	1,45
	2,53087	3,56
40	2,42334	0,36
	2,37515	0,62
	2,32902	0,31
45	2,28559	0,56
	2,16732	1,06
50	2,09940	0,68
	2,06641	0,40
	2,03683	0,44
55	2,00724	0,34
	1,97888	2,34
	1,92684	0,34
60	1,85415	1,16
	1,83187	0,97

65 que es característico de la estructura LTA con unos parámetros de red $a=b=c=11.885 \text{ Å}$.

ES 2 245 588 B1

Estos parámetros son coincidentes con los reportados para una hipotética red puramente silícea de la estructura LTA de simetría cúbica en el grupo espacial $Pm-3m$ ($a=b=c=11.919 \text{ \AA}$), tal como aparece en la base de datos de estructuras zeolíticas de la *International Zeolite Association* (www.iza-structure.org/databases) y cuyo difractograma simulado, que se muestra en la tabla VII, coincide esencialmente con el mostrado en la Tabla VI.

TABLA VII

	$d \text{ (\AA)} + 0,4$	$I \text{ (I*100/I}_0\text{)}$
10	11.9190	100.00
	8.4280	50.80
15	6.8814	39.92
	5.9595	1.09
	5.3303	12.53
20	4.8659	2.47
	4.2140	13.07
	3.9730	6.45
25	3.9730	8.65
	3.7691	2.00
	3.5937	14.86
30	3.4407	0.01
	3.3057	6.54
35	3.1855	8.37
	2.9798	0.06
	2.8908	7.29
40	2.8908	2.63
	2.8093	2.55
45	2.8093	1.74
	2.7344	0.04
	2.6652	1.12
50	2.6009	2.58
	2.5411	6.13
	2.4330	0.63
55	2.3838	0.94
	2.3838	0.01
60	2.3375	0.62
	2.3375	0.15
	2.2938	0.83
65	2.2938	0.52

ES 2 245 588 B1

	2.2133	0.11
	2.2133	0.00
5	2.1761	1.86
	2.1070	0.93
	2.0748	0.00
10	2.0748	0.67
	2.0441	0.00
	2.0441	0.96
15	2.0147	0.60
	1.9865	3.18
20	1.9865	0.57
	1.9595	0.34
	1.9335	0.04
25	1.9335	0.74
	1.8846	0.00
	1.8614	0.61
30	1.8614	0.11
	1.8614	1.92
35	1.8391	2.13

La expansión o contracción de los parámetros de red de una zeolita se acepta como una prueba inequívoca de la incorporación de elementos T^{III} o T^{IV} distintos de Si en la red (*ASTM Standard D3942: "Test Method for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite-type Zeolite"*; *J. Phys. Chem.*, 97, 1993, 5678-5684), lo que indica que en los materiales descritos en esta memoria con estructura LTA y que contienen Ge y/o Al estos elementos han sido incorporados efectivamente en la red de zeolita.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso definido anteriormente en el que una mezcla de reacción que contiene

una fuente de SiO₂,

opcionalmente una fuente de GeO₂,

opcionalmente una fuente de uno o varios elementos trivalentes X, preferentemente Al, B, Ga, Fe,

opcionalmente una fuente de cationes inorgánicos M de carga +n,

al menos una fuente de compuesto orgánico R, preferentemente el catión 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido [3,2,1-*ij*]quinolinio, o mezclas de éste con el catión tetrametilamonio o con etilenglicol,

una fuente de iones fluoruro, y

agua,

se somete a calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferentemente entre 100 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, caracterizado porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los rangos

$$R/(SiO_2+GeO_2) = 0,05-1,0$$

$$M_{1/n}OH/(SiO_2+GeO_2) = 0-1,0$$

$$X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0-0,1$$

$$GeO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0-1,0$$

$$F/(SiO_2+GeO_2) = 0.1-3,0$$

$$H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$$

La presente invención se refiere también por lo tanto, al procedimiento de preparación de una zeolita con estructura LTA con bajo contenido en Al e incluso en ausencia total de éste. La preparación de esta zeolita se lleva a cabo en presencia de aniones fluoruros como agente movilizador de las especies precursoras y comprende un tratamiento térmico a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 100 y 200°C, de una mezcla de reacción que contiene obligatoriamente una fuente de SiO₂ (como, por ejemplo, tetraetilortosilicato, sílice coloidal, sílice amorfa). La mezcla de reacción puede contener una fuente de GeO₂ (como óxido, alcóxido o haluro). Opcionalmente, la mezcla de síntesis puede contener Ti o Sn como una fuente adicional de elementos tetravalentes. Opcionalmente, la mezcla de síntesis puede contener una fuente de elementos trivalentes como Al, B, Ga o Fe. La mezcla contiene además uno (4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio) o varios compuestos orgánicos, entre los que se encuentra el catión 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio, el catión tetrametilamonio y el etilenglicol; una fuente de iones fluoruro, preferentemente HF; y agua. Los cationes orgánicos se adicionan a la mezcla de reacción en forma de sal (por ejemplo, un haluro) o de hidróxido y, adicionalmente, se puede añadir una fuente de iones alcalinos o alcalinotérreos, en forma de hidróxido o en forma de sal.

Según una realización particular del procedimiento, el material cristalino microporoso comprende Sn o Ti, y una mezcla de reacción que contiene

una fuente de SiO₂,

opcionalmente una fuente de GeO₂,

opcionalmente una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Z distintos de Si y Ge, preferentemente Ti o Sn

al menos una fuente de compuesto orgánico R, preferentemente el catión 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio, o mezclas de éste con el catión tetrametilamonio o con etilenglicol,

una fuente de iones fluoruro, y

agua,

se somete a calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferentemente entre 100 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, caracterizado porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los rangos

$$R/(SiO_2+GeO_2) = 0,05-1,0$$

$$ZO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0-0,1$$

$$GeO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0-1,0$$

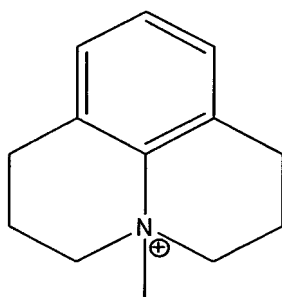
$$F/(SiO_2+GeO_2) = 0.1-3,0$$

$$H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$$

Según realizaciones particulares del procedimiento, los cationes orgánicos 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio y tetrametilamonio son añadidos en forma de hidróxido o en forma de sal, preferentemente un haluro, o en forma de mezcla de ambos.

Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar los tiempos y condiciones de cristalización. Con el fin de facilitar la síntesis, en ocasiones puede ser conveniente introducir además en algún momento de la preparación, cristales de zeolita con estructura LTA (hasta un 20% en peso respecto del conjunto de óxidos inorgánicos) como promotores de la cristalización (sembrado).

El catión orgánico 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio se representa en el siguiente esquema.



La composición de la mezcla de reacción que da lugar a la obtención de zeolita con estructura LTA de bajo contenido en Al, tiene la siguiente composición en términos de relaciones molares:

$$r R : s M_{1/n}OH : t X_2O_3 : z ZO_2 : u GeO_2 : (1 - u) SiO_2 : v F : w H_2O$$

donde M es uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al, B, Ga o Fe; Z es uno o varios elementos tetravalentes distintos de Si y Ge, preferiblemente Ti o Sn; R es uno (4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio) o varios compuestos orgánicos, preferiblemente hidróxido o haluro de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio, hidróxido o haluro de tetrametilamonio y etilenglicol, en forma de mezclas del primero con alguno de los otros; F es una fuente de iones fluoruro, preferiblemente HF, y los valores de r, s, t, z, u, v y w varían en los rangos

$$r = R/(SiO_2 + GeO_2) = 0,05-1,0$$

$$s = M_{1/n}OH/(SiO_2 + GeO_2) = 0-1,0$$

$$t = X_2O_3/(SiO_2 + GeO_2) = 0-0,1$$

$$z = ZO_2/(SiO_2 + GeO_2) = 0-0,1$$

$$u = GeO_2/(SiO_2 + GeO_2) = 0-1,0$$

$$v = F/(SiO_2 + GeO_2) = 0,1-3,0$$

$$w = H_2O/(SiO_2 + GeO_2) = 1-50.$$

El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización se separa el producto sólido por filtración o centrifugación y se seca. La calcinación posterior a temperaturas superiores a 350°C, preferiblemente entre 400 y 900°C, produce la descomposición de los restos orgánicos ocluidos en el interior de la zeolita y la salida de éstos, dejando libres los canales zeolíticos.

El material producido mediante esta invención puede ser peletizado de acuerdo con técnicas conocidas, y puede ser utilizado como componente de catalizadores en procesos de catálisis ácida, o como soporte de metales u óxidos, en procesos de separación y absorción /adsorción.

La presente invención se refiere también al uso del material cristalino microporoso de la invención, en procesos de transformación y separación de compuestos orgánicos. Según una realización particular dicho uso se refiere a la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador es una forma catalíticamente activa del material de la invención.

Según una realización particular adicional dicho uso se refiere a la separación de gases en presencia de un adsorbente, caracterizado porque el adsorbente es una forma activa del material de la invención.

Según una realización particular adicional dicho material se utiliza en una forma activa como adsorbente de gases y vapores.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del catión orgánico 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio

Se preparó la amina 2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolina de acuerdo con el método descrito previamente en la literatura (H. Katayama, E. Abe, K. Kaneko, *J. Heterocyclic Chem.* (1982), 19, 925-926) y que se detalla a continuación:

ES 2 245 588 B1

A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y agitación magnética se adicionan 4,7 g de anilina (50 mmol), 21,2 g de carbonato sódico (200 mmol) y 126,4 g de 1-bromo-3-cloropropano (750 mmol). La mezcla se calienta gradualmente con agitación vigorosa bajo atmósfera de nitrógeno (de 70°C a 160°C en 1 hora y se mantiene 24 h). Después de enfriar la mezcla, se basifica con NaOH y se extrae con 3 porciones de éter. Los extractos orgánicos recogidos se lavan con agua y se tratan con ácido clorhídrico 2N. El extracto ácido se basifica con NaOH y se extrae con éter. El extracto etéreo se lava con una disolución acuosa de NaCl y se seca sobre Na₂SO₄ anhidro. El disolvente se elimina en rotavapor para dar lugar a la amina con un rendimiento del 85%. Posteriormente, la amina se cuaterniza con ioduro de metilo de acuerdo al siguiente procedimiento:

A un matraz de fondo redondo se adiciona 10 g (57,8 mmol) de la amina disuelta en 100 ml de cloroformo. A continuación se añade 24,5 g (173 mmol) de ioduro de metilo y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 días. Después de este tiempo, se adiciona nuevamente ioduro de metilo (173 mmol) y se deja en agitación durante 3 días más. Transcurrido este tiempo se recoge un sólido por filtración, se lava exhaustivamente con éter y se seca. La sal de amonio cuaternario resultante se obtiene con un rendimiento del 90%.

Ejemplo 2

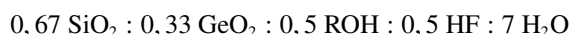
Preparación del hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio

El ioduro de amonio obtenido según el ejemplo 1 se intercambia por hidróxido utilizando una resina de intercambio iónico de acuerdo con el siguiente procedimiento: 21,8 g (69,2 mmol) de ioduro del catión se disuelven en agua. A la disolución obtenida se añade 70 g de resina Dowex SBR y se mantiene en agitación hasta el día siguiente. Posteriormente, se filtra, se lava con agua destilada y obtenemos una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio que se valora con HCl (aq.), utilizando fenolftaleína como indicador, obteniéndose una eficiencia en el intercambio superior al 90%. La disolución final contiene 0,3 equivalentes de hidróxido por 1000 g de disolución.

Ejemplo 3

Preparación de una zeolita con estructura LTA en ausencia de cationes T^{III}

Se añaden 3,9 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 46,8 g de una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio (ROH) que contiene 0,3 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Sobre esta mezcla se añaden 0,98 g de óxido de germanio y se deja evaporar en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0,56 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:



La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C durante 5 días. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C presenta el listado de los picos más característicos que aparece en la Tabla IA.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 245 588 B1

TABLA IA

	d (Å)	I (I*100/I ₀)
5	11,98281	64,51
	8,48639	43,77
	6,93364	100,00
10	6,00729	9,93
	5,37471	10,70
	4,90932	1,78
15	4,25241	25,62
	4,01009	55,68
	3,80432	2,04
20	3,62785	36,08
	3,33792	11,79
25	3,21671	14,86
	2,91690	18,65
	2,83469	11,47
30	2,68905	0,80
	2,62482	5,22
	2,56477	11,65
35	2,45548	3,45
	2,40561	3,49
	2,35907	0,99
40	2,31516	5,37
	2,23402	0,71
	2,19577	0,93
45	2,12495	0,41
	2,09314	0,32
50	2,06338	0,83
	2,02767	0,59
	2,00499	7,48
55	1,95178	1,93
	1,87895	3,00
	1,85648	3,31
60	1,83466	0,84
	1,79343	0,82

65 que es característico de la estructura LTA con unos parámetros de red a=b=c=11.983 Å.

La calcinación a 700°C en aire durante 3 horas permite eliminar las especies orgánicas ocluidas. El patrón de

ES 2 245 588 B1

difracción de rayos X de la zeolita calcinada presenta el listado de picos más característicos que aparece en la Tabla IIA.

TABLA IIA

	d (Å)	I (I*100/I ₀)
5	12,07382	100,00
10	8,52268	57,45
	6,95346	40,45
15	6,02103	1,04
	5,38312	9,13
	4,91403	1,84
20	4,25520	9,60
	4,01158	8,97
	3,80568	1,20
25	3,62855	7,23
	3,33738	3,38
	3,21600	3,68
30	2,91818	3,71
	2,83603	1,87
35	2,69020	0,49
	2,62544	0,85
	2,56298	2,39
40	2,49436	0,08
	2,45390	0,41
	2,40395	0,53
45	2,35935	0,42
	2,31317	0,80
50	2,23183	0,08
	2,19392	0,12
	2,12214	0,03
55	2,09226	0,05
	2,06157	0,15
	2,00302	0,84
60	1,87707	0,39
	1,85442	0,46
65	1,83318	0,07

que es característico de la estructura LTA con unos parámetros de red a=b=c=12.074 Å.

ES 2 245 588 B1

Ejemplo 4

Preparación de una zeolita con estructura LTA utilizando varios compuestos orgánicos como agentes directores de estructura

Se añaden 2,6 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 15,6 g de una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio (ROH) que contiene 0,3 equivalentes de hidróxido en 1000 g y 1,7 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25%. Sobre esta mezcla se añaden 0,65 g de óxido de germanio y se deja evaporar en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0,37 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:



La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C durante 3 días. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C indica que se trata de zeolita con estructura LTA.

Ejemplo 5

Preparación de una zeolita con estructura LTA de relación $T^{\text{IV}}/T^{\text{III}}=23$

Se añaden 0,166 g de isopropóxido de aluminio sobre 2,6 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se adicionan 32,5 g de una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio (ROH) que contiene 0,3 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Sobre esta mezcla se añaden 0,65 g de óxido de germanio y se deja evaporar en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0,39 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso) y una suspensión de 0,07 g de zeolita con estructura LTA, obtenida según el ejemplo 3, en agua. La composición del gel es:

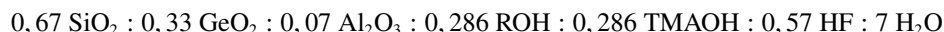


La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C durante 5 días. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C indica que se trata de zeolita con estructura LTA.

Ejemplo 6

Preparación de una zeolita con estructura LTA de relación $T^{\text{IV}}/T^{\text{III}}=7$

Se añaden 0,545 g de isopropóxido de aluminio sobre 2,6 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se adicionan 17,8 g de una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio (ROH) que contiene 0,3 equivalentes de hidróxido en 1000 g y 1,95 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25%. Sobre esta mezcla se añaden 0,65 g de óxido de germanio y se deja evaporar en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0,43 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso) y una suspensión de 0,07 g de zeolita con estructura LTA, obtenida tal como se describe en el ejemplo 4, en 1 g de agua. La composición del gel es:



La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C durante 3 días. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C indica que se obtiene la estructura zeolítica LTA.

Ejemplo 7

Preparación de un material zeolítico con estructura LTA puramente silíceo

Se añaden 4 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 16 g de una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio (ROH) que contiene 0,3 equivalentes de hidróxido en 1000 g y 1,75 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25%. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0,38 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

ES 2 245 588 B1

$\text{SiO}_2 : 0,25 \text{ ROH} : 0,25 \text{ TMAOH} : 0,5 \text{ HF} : 3 \text{ H}_2\text{O}$

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C durante 3 días. El difractograma de rayos X del sólido indica que se ha obtenido un material con estructura zeolítica LTA.

Ejemplo 8

Preparación de una zeolita con estructura LTA de relación Si/Ge=1

Se añaden 2 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 15,97 g de una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio (ROH) que contiene 0,3 equivalentes de hidróxido en 1000 g y 1,75 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25%. Sobre esta mezcla se añade 1 g de óxido de germanio y se deja evaporar en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0,38 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

$0,5 \text{ SiO}_2 : 0,5 \text{ GeO}_2 : 0,25 \text{ ROH} : 0,25 \text{ TMAOH} : 0,5 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}$

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C durante 3 días. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C indica que se trata de zeolita con estructura LTA.

Ejemplo 9

Preparación de una zeolita con estructura LTA de relación Si/Ge=20

Se añaden 4 g de tetraetilortosilicato (TEOS) sobre 16,8 g de una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio (ROH) que contiene 0,3 equivalentes de hidróxido en 1000 g y 1,84 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25%. Sobre esta mezcla se añaden 0,1 g de óxido de germanio y se deja evaporar en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0,4 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

$0,952 \text{ SiO}_2 : 0,048 \text{ GeO}_2 : 0,25 \text{ ROH} : 0,25 \text{ TMAOH} : 0,5 \text{ HF} : 3 \text{ H}_2\text{O}$

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C durante 6 días. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C indica que se trata de zeolita con estructura LTA.

Ejemplo 10

Preparación de una zeolita con estructura LTA conteniendo Ti en su estructura

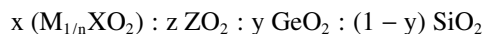
Se añaden 2,6 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 0,043 g de tetraetóxido de titanio (IV) sobre 15,6 g de una disolución de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio (ROH) que contiene 0,3 equivalentes de hidróxido en 1000 g y 1,7 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25%. Sobre esta mezcla se añaden 0,65 g de óxido de germanio y se deja evaporar en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0,37 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

$0,67 \text{ SiO}_2 : 0,33 \text{ GeO}_2 : 0,01 \text{ TiO}_2 : 0,25 \text{ ROH} : 0,25 \text{ TMAOH} : 0,5 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}$

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C durante 6 días. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C indica que se trata de zeolita con estructura LTA. Este material presenta bandas en su espectro Ultravioleta-visible en la región comprendida entre 190 y 300 nm indicando que el Ti forma parte de su composición.

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino con estructura LTA, de naturaleza zeolítica que tiene, en estado calcinado, anhidro y en ausencia de defectos en su red cristalina, la fórmula empírica



en la que

M es H⁺ o al menos un catión inorgánico de carga +n;

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, preferentemente seleccionado entre el grupo consistente de Al, Ga, B y Fe;

Z es al menos un catión en estado de oxidación +4 distinto de Si y Ge;

caracterizado porque

x tiene un valor entre 0 y 0,2, preferentemente inferior a 0,15, y tiene un valor entre 0 y 1, preferentemente inferior a 0,75, y z tiene un valor entre 0 y 0,1, preferentemente inferior a 0,05.

2. Un material cristalino de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque ha sido preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende al menos catión 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio como fuente de compuesto orgánico.

3. Un material cristalino de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque, en su estado tal como se sintetiza, el patrón de difracción de rayos X, medido utilizando una rendija de divergencia fija y empleando radiación K α de Cu es

d (Å) $\pm 0,4$	I (I*100/I ₀)
12,00	mf
8,48	m
6,92	100
5,99	md
3,99	f
3,61	d
3,32	md
3,20	md
2,90	md
2,55	md

donde

mf es una intensidad relativa muy fuerte, correspondiente a un porcentaje del 99 - 80 respecto del pico de mayor intensidad.

f es una intensidad relativa fuerte, correspondiente a un porcentaje del 60 - 80 respecto del pico de mayor intensidad,

m es una intensidad relativa media, correspondiente a un porcentaje del 40-60 respecto del pico de mayor intensidad,

d es una intensidad relativa débil, correspondiente a un porcentaje del 20-40 respecto del pico de mayor intensidad,

ES 2 245 588 B1

md es una intensidad relativa muy débil, correspondiente a un porcentaje inferior al 20 respecto del pico de mayor intensidad.

4. Un material cristalino de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque, en su estado calcinado y anhidro, su patrón de difracción de rayos X es

10

15

20

25

d (Å) $\pm 0,4$	I (I*100/I ₀)
12,00	100
8,47	f
6,91	d
5,35	md
3,98	md
3,60	md
3,31	md
3,19	md
2,90	md
2,54	md

donde

30

f es una intensidad relativa fuerte, correspondiente a un porcentaje del 60 - 80 respecto del pico de mayor intensidad,

35

d es una intensidad relativa débil, correspondiente a un porcentaje del 20-40 respecto del pico de mayor intensidad, y

md es una intensidad relativa muy débil, correspondiente a un porcentaje inferior al 20 respecto del pico de mayor intensidad.

40

5. Un material cristalino según la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z está seleccionado entre el grupo consistente de Ti ó Sn.

45

6. Un material cristalino de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 5, **caracterizado** porque, en su estado tal como se sintetiza, el patrón de difracción de rayos X, medido utilizando una rendija de divergencia fija y empleando radiación K α de Cu es

50

55

60

65

d (Å) $\pm 0,4$	I (I*100/I ₀)
12,00	mf
8,48	m
6,92	100
5,99	md
3,99	f
3,61	d
3,32	md
3,20	md
2,90	md
2,55	md

ES 2 245 588 B1

donde

mf es una intensidad relativa muy fuerte, correspondiente a un porcentaje del 99 - 80 respecto del pico de mayor intensidad.

f es una intensidad relativa fuerte, correspondiente a un porcentaje del 60 - 80 respecto del pico de mayor intensidad,

d es una intensidad relativa débil, correspondiente a un porcentaje del 20-40 respecto del pico de mayor intensidad,

md es una intensidad relativa muy débil, correspondiente a un porcentaje inferior al 20 respecto del pico de mayor intensidad.

7. Un material cristalino de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque, en su estado calcinado y anhidro, su patrón de difracción de rayos X es

d (Å) ± 0,4	I (I*100/I ₀)
12,00	100
8,47	f
6,91	d
5,35	md
3,98	md
3,60	md
3,31	md
3,19	md
2,90	md
2,54	md

donde

mf es una intensidad relativa muy fuerte, correspondiente a un porcentaje del 99 - 80 respecto del pico de mayor intensidad.

f es una intensidad relativa fuerte, correspondiente a un porcentaje del 60 - 80 respecto del pico de mayor intensidad,

m es una intensidad relativa media, correspondiente a un porcentaje del 40 - 60 respecto del pico de mayor intensidad,

d es una intensidad relativa débil, correspondiente a un porcentaje del 20 - 40 respecto del pico de mayor intensidad,

md es una intensidad relativa muy débil, correspondiente a un porcentaje inferior al 20 respecto del pico de mayor intensidad.

8. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una mezcla de reacción que contiene

una fuente de SiO₂,

opcionalmente una fuente de GeO₂,

opcionalmente una fuente de uno o varios elementos trivalentes X, preferentemente Al, B, Ga, Fe,

ES 2 245 588 B1

opcionalmente una fuente de cationes inorgánicos M de carga +n,

al menos una fuente de compuesto orgánico R, preferentemente el catión 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido [3,2,1-*ij*]quinolinio, o mezclas de éste con el catión tetrametilamonio o con etilenglicol,

una fuente de iones fluoruro, y

agua,

se somete a calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferentemente entre 100 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, **caracterizado** porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los rangos

$$R/(SiO_2+GeO_2) = 0,05-1,0$$

$$M_{1/n}OH/(SiO_2+GeO_2) = 0-1,0$$

$$X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0-0,1$$

$$GeO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0-1,0$$

$$F/(SiO_2+GeO_2) = 0.1-3,0$$

$$H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$$

9. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino microporoso de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que una mezcla de reacción que contiene

una fuente de SiO₂,

opcionalmente una fuente de GeO₂,

opcionalmente una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Z distintos de Si y Ge, preferentemente Ti o Sn

al menos una fuente de compuesto orgánico R, preferentemente el catión 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido [3,2,1-*ij*]quinolinio, o mezclas de éste con el catión tetrametilamonio o con etilenglicol,

una fuente de iones fluoruro, y

agua,

se somete a calentamiento a una temperatura comprendida, entre 80 y 200°C, preferentemente entre 100 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, **caracterizado** porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los rangos

$$R/(SiO_2+GeO_2) = 0,05-1,0$$

$$ZO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0-0,1$$

$$GeO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0-1,0$$

$$F/(SiO_2+GeO_2) = 0.1-3,0$$

$$H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$$

10. Un procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado** porque los cationes orgánicos 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]quinolinio y tetrametilamonio son añadidos en forma de hidróxido o en forma de sal, preferentemente un haluro, o en forma de mezcla de ambos.

11. Un procedimiento según la reivindicación 8, 9 ó 10, **caracterizado** porque a la mezcla de reacción se añade una cantidad de material cristalino según la reivindicación 1, como promotor de la cristalización, siendo dicha cantidad de hasta un 20% en peso con respecto al total de óxidos inorgánicos añadidos.

12. Uso del material definido en una de las reivindicaciones 1 a 7 en un proceso de conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en presencia de un catalizador, **caracterizado** porque el catalizador es una forma catalíticamente activa del material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

ES 2 245 588 B1

13. Uso del material definido en una de las reivindicaciones 1 a 7 en un proceso de separación de gases en presencia de un adsorbente, **caracterizado** porque el adsorbente es una forma activa del material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

5 14. Uso del material definido en una de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque dicho material está en una forma activa como adsorbente de gases y vapores.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 245 588

⑫ Nº de solicitud: 200400662

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 11.03.2004

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C01B 39/04, 39/14, 37/02, B01J 29/70, 29/035

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2882243 A (MILTON, R.M.) 14.04.1959, todo el documento.	1-14
A	US 3314752 A (KERR, G.T.) 18.04.1967, todo el documento.	1-14
A	US 3375205 A (WADLINGER, R.L.) 26.03.1968, todo el documento.	1-14
A	WO 03068679 A1 (UOP LLC) 21.08.2003, todo el documento.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

07.12.2005

Examinador

N. Vera Gutiérrez

Página

1/1